



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 101 42 622 A 1**

(51) Int. Cl. 7:
H 01 M 2/14

(71) Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

(72) Erfinder:
Hennige, Volker, Dr., 46282 Dorsten, DE; Hying,
Christian, Dipl.-Chem. Dr., 46414 Rhede, DE; Hörpel,
Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 48301 Nottuln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Elektrischer Separator, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft elektrische Separatoren sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird. Der Separator ist vorzugsweise ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel. Er soll in Batterien die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Diese Aufgabe wird durch einen erfindungsgemäßen elektrischen Separator, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass er eine Dicke von kleiner 100 µm aufweist, gelöst.

DE 101 42 622 A 1

DE 101 42 622 A 1

Beschreibung

[0001] Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird.

[0002] Der Separator ist ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel. Er soll in Batterien die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

[0003] Der Separator bestimmt massgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die von Batteriezellen. Die Entwicklung einer wiederaufladbaren Batterie mit Lithium Elektrode (negative Masse) ist wünschenswert. Hierfür eignen sich jedoch käufliche Separatoren nicht.

[0004] Allgemeine Informationen über elektrische Separatoren und Lithium-Ionen-Batterien können z. B. bei J. O. Besenhard in "Handbook of Battery Materials", VCH-Verlag, Weinheim 1999, (Kap. 10 Seite 553 ff.) und bei Wakihara und Yamamoto in "Lithium Ion Batteries" Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 1998, nachgelesen werden.

[0005] Derzeitig eingesetzte Separatoren in Lithium-Ionen-Zellen (-Batterien) bestehen überwiegend aus porösen organischen Polymerfilmen. Diese werden von verschiedenen Firmen entweder nach dem Trocken- oder dem Nass-Verfahren hergestellt. Wichtigste Produzenten sind hier:

[0006] Celgard, Tonen, Ube, Asahi und Mitsubishi.

[0007] Alle von diesen Firmen hergestellten Separatoren für Li-Ionen-Zellen basieren auf den Polyolefinen Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Dies sind auch die Separatormaterialien, welche sich in allen marktgängigen Lithium-Batterien befinden. Wobei hier und im folgenden unter Batterien sekundäre und primäre Lithium-Batteriesysteme zu verstehen sind.

[0008] Andere mögliche Separatormaterialien sind Vliese aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramikpapiere. Diese Materialien werden zur Zeit aber aufgrund ihrer schlechten maschinellen Verarbeitbarkeit in keinen kommerziell verfügbaren Batteriesystemen eingesetzt.

[0009] Nachteile der organischen Polyolefinseparatoren sind deren relativ geringe thermische Belastbarkeit von deutlich unter 150°C sowie ihre geringe chemische Stabilität in anorganischen Batteriezellen. Die verwendeten Polyolefine werden in den Li-Batterien langsam durch das Li angegriffen. Wobei es bei Systemen mit einem Polymerelektrolyten zur Bildung einer dichten Oxidationsproduktsschicht kommt. Diese verhindert die weitere Zerstörung des Separators in Li-Ionen-Batterien.

[0010] Für die Fertigung von Hochenergiebatterien bzw. Hochleistungsbatterien kann man keine Polymerelektrolyte mehr nutzen, da diese eine zu geringe Leitfähigkeit bei den entsprechenden Betriebstemperaturen besitzen. In diesen Batteriesystemen verwendet man nicht wässrige und nicht polymere Elektrolyte wie z. B. flüssiges Schwefeldioxid. In diesen Elektrolyten sind Polymerseparatoren aber chemisch nicht beständig, so dass diese nach einiger Zeit zerstört werden. Daher werden in diesen Systemen anorganische Separatoren (Glasvlies, Keramikvlies und Keramikpapier) mit den bekannten Nachteilen eingesetzt. Diese bestehen insbesondere darin, dass anorganische Keramik- oder Glasvliese nicht maschinell zu gewickelten Zellen verarbeitet werden können (da sie bei den vorgegebenen Zugspannungen immer zerreißen). Keramikpapiere sind sehr spröde

und können aus diesem Grund nicht gewickelt werden bzw. zu gewickelten Zellen verarbeitet werden. Man beschränkt sich daher auf die Herstellung von prismatischen Zellen, bei denen die Elektroden/Separatoren nicht gewickelt sondern gestapelt werden. In dieser Anordnung ist es auch nicht notwendig, dass die Materialien entsprechend reißfest sind.

[0011] Es gibt erste Versuche anorganische Verbundmaterialien als Separatoren einzusetzen. So wird in DE 198 38 800 ein elektrischer Separator, der ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer darauf befindlichen Beschichtung umfasst, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass das Material des Substrates ausgewählt ist unter Metallen, Legierungen, Kunststoffen, Glas und Kohlefaser oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine flächig durchgehende, poröse, elektrisch nicht leitende keramische Beschichtung ist. Die Separatoren, die einen Support aus elektrisch leitendem Material aufweisen (wie im Beispiel angegeben), haben sich allerdings als ungeeignet für Lithium-Ionen-Zellen herausgestellt, da die Beschichtung in der beschriebenen Dicke nicht großflächig fehlerfrei hergestellt werden kann und es somit sehr leicht zu Kurzschlüssen kommen kann. Ein Support aus Kunststoff löst sich hingegen auf, da der Elektrolyt mit dem Substrat in Kontakt kommt.

[0012] Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zur Zeit kein geeignetes Separatormaterial vorliegt, mit dem man gewickelte anorganische Hochleistungs- bzw. Hochenergiebatterien kostengünstig produzieren kann.

[0013] Aufgabe der Erfindung war es daher einen flexiblen, mechanisch stabilen und in Verbindung mit dem Elektrolyten einen geringen Widerstand aufweisenden Separator für Hochleistungs- und Hochenergiebatterien bereitzustellen, der biegsbar ist und maschinell zu Wickelzellen verarbeitbar ist. Zudem soll er in anorganischen Batteriesystemen auch eine entsprechend gute Langzeitbeständigkeit gegenüber allen Batteriekomponenten (Elektrolyten, Leitsalzen, Überladeprodukten oder Lithium und ähnliches) besitzen.

[0014] Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein elektrischer Separator, der ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung umfasst, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist, und der eine Dicke von kleiner 100 µm aufweist biegsbar ist, einen in Verbindung mit dem Elektrolyten genügend geringen Widerstand aufweist und trotzdem eine ausreichend große Langzeitbeständigkeit aufweist.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein elektrischer Separator gemäß Anspruch 1, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist, der dadurch gekennzeichnet ist, dass der Separator eine Dicke von kleiner 100 µm aufweist.

[0016] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren gemäß Anspruch 12 zur Herstellung eines Separators gemäß zum mindesten einem der Ansprüche 1 bis 11, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat in und auf diesem Substrat mit einer Beschichtung versehen

wird, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist.

[0017] Im allgemeinen kann festgestellt werden, dass je größer die Poren sind um so niedriger der sich einstellende Widerstand ist. Zudem kann durch die Wahl geeigneter Partikel die Porosität des Separators beeinflusst werden, was in gleicher Weise zu geänderten Eigenschaften führt. Eine häufig in diesem Zusammenhang benutzte Kenngröße eines Separators ist die Gurley-Zahl. Sie ist ein Maß für die Gasdurchlässigkeit des trockenen porösen Separators. Wie von O. Besenhard im "Handbook of Battery Materials" beschrieben, kann man direkt aus der Gurley Zahl auf die Leitfähigkeit eines bekannten Systems schließen. Verallgemeinert kann man festhalten, dass eine größere Gasdurchlässigkeit (Gurley-Zahl) eine um so höhere Leitfähigkeit des benetzten Separators in der Batteriezelle bewirkt. Die Werte der Gurley-Zahl kommerziell erhältlicher Separatoren liegen bei 10, wenn der Porendurchmesser um $0,1 \mu\text{m}$ beträgt, und bei 30, wenn der Porendurchmesser um $0,05 \mu\text{m}$ beträgt. (G. Venugopal; J. of Power Sources 77 (1999) 34–41).

[0018] Es ist aber immer zu beachten, dass ein außergewöhnlich großer Wert der Gurley-Zahl auch auf Defekte, also große Löcher, im Separator hindeuten kann. Diese Defekte können beim Betrieb einer Batterie zu einem inneren Kurzschluss führen. Die Batterie kann sich dann in einer gefährlichen Reaktion sehr schnell selbst entladen. Hierbei treten dann so große elektrische Ströme auf, dass eine geschlossene Batteriezelle im ungünstigsten Fall sogar explodieren kann. Aus diesem Grund kann der Separator entscheidend zur Sicherheit einer Lithium-Batterie beitragen bzw. zur fehlenden Sicherheit beitragen. Daher ist der Separator ein entscheidendes Bauteil in einer Batterie dem man sehr großes Augenmerk widmen muss.

[0019] Polymerseparatoren bringen die zur Zeit geforderte Sicherheit, indem sie ab einer bestimmten Temperatur (der Shut-Down-Temperatur, die bei ca. 120°C liegt) jeglichen Stromtransport durch den Elektrolyten unterbinden. Dies geschieht dadurch, dass bei dieser Temperatur das Polymerefuge des Separators zusammenbricht und alle Poren verschlossen werden. Dadurch, dass keine Ionen mehr transportiert werden können, kommt die gefährliche Reaktion die zur Explosion führen kann zum erliegen. Wird die Zelle aufgrund äußerer Umstände aber weiter erwärmt, so wird bei ca. 150 bis 180°C die Break-Down-Temperatur überschritten. Ab dieser Temperatur kommt es zum Schmelzen des Separators, wobei dieser sich zusammenzieht. An vielen Stellen in der Batteriezelle kommt es nun zu einem direkten Kontakt zwischen den beiden Elektroden und somit zu einem großflächigem inneren Kurzschluss. Dieser führt zur unkontrollierten Reaktion die mit einer Explosion der Zelle endet, bzw. der entstehende Druck wird durch ein Überdruckventil (eine Berstscheibe) häufig unter Feuererscheinungen abgebaut.

[0020] Bei dem erfundengemäßen anorganischen Separator kommt es nicht zu diesen zwei Effekten. Das hat den Vorteil, dass Batteriezellen bei höheren Temperaturen betrieben werden können, ohne dass Sie dadurch geschädigt werden (Shut-Down) oder eine Sicherheitsgefahr darstellen. Der anorganische Separator kann nicht schmelzen und somit kann es auch niemals zu einem großflächigem inneren Kurzschluss in einer Zelle kommen.

[0021] Gleches gilt auch bei einem inneren Kurzschluss, der durch einen Unfall verursacht wurde. Würde sich z. B. ein Nagel durch eine Batterie bohren, geschieht je nach Separator folgendes:

[0022] Der Polymerseparator würde an der Durchdringungsstelle (Ein Kurzschlussstrom fließt über den Nagel und heizt diesen auf) schmelzen und sich zusammenziehen. Dadurch wird die Kurzschlussstelle immer größer und die Reaktion gerät außer Kontrolle. Der erfundengemäße an-

organische Separator schmilzt nicht. Somit läuft die Reaktion im Inneren der Zelle nach einem solchen Unfall sehr viel moderater ab. Diese Zelle ist somit deutlich sicherer als eine mit Polymerseparator. Dies kommt vor allem im mobilen Bereich, wie z. B. im Kraftfahrzeugbereich, zum Tragen.

[0023] Höhere erlaubte Betriebstemperaturen sind für Lithium-Batterien in Anwendungen wie z. B. tragbaren Rechnern (Notebooks oder -pads) oder Telefonen (Handys) nicht notwendig und auch nicht wünschenswert. Anders sieht dies allerdings im mobilen Bereich aus.

[0024] Im Kfz-Bereich versucht man zur Umwelt- und Ressourcenschonung dadurch beizutragen, dass der Benzinverbrauch der Kfz immer weiter gesenkt wird. Eine relativ effiziente Methode in diesem Zusammenhang ist die ZwischenSpeicherung der Bremsenergie. Dies kann bei Hybride Fahrzeugen, die einen batteriebetriebenen elektrischen (Zusatz-)Antrieb und eine Brennstoffzelle, einen Otto-, Diesels- oder sonstigen Motor besitzen, oder bei Elektrofahrzeugen durch Rückspeisung der Bremsenergie in die Batterie geschehen. Dabei werden innerhalb sehr kurzer Zeiten sehr große Energiemengen eingespeist, was zu einer kurzzeitigen starken Erhöhung der Temperatur in der Batterie führen kann. Bei Verwendung von Polymerseparatoren kann die Rückspeisung nur erfolgen, wenn die Temperatur einer jeden Zelle genauestens überwacht wird und die Einspeisung bei Überschreiten einer relativ niedrigen Temperaturgrenze unterbrochen wird. Bei Verwendung des anorganischen Separators ist die Unterbrechung nicht notwendig, da keine negativen Auswirkungen der hohen Temperatur auf den Separator zu befürchten sind. Dadurch kann die gesamte Bremsenergie in die Batterie eingespeist werden und nicht nur ein Teil wie bei Polymerseparatoren. Gleches gilt natürlich auch bei der Schnellladefähigkeit der Batterien mit dem anorganischen Separator. Diese sind dann schnellladefähig.

[0025] Durch die erfundengemäße Dicke von kleiner $100 \mu\text{m}$ der elektrischen Separatoren der vorliegenden Erfindung ist der elektrische Widerstand beim Einsatz des Separators deutlich geringer als bei bis jetzt bekannten Separatoren. Trotz der geringen Dicke weist der erfundengemäße Separator eine genügend große Festigkeit (Reißfestigkeit)

[0026] von mehr als 10N , bevorzugt von mehr als 25 N und ganz besonders bevorzugt von mehr als 50 N auf und ist flexibel. Die Reißfestigkeit liegt für kommerzielle Polymerseparatoren bei ca. 50 N (in Maschinenrichtung) und bei 5 N quer zur Maschinenrichtung. (G. Venugopal; J. of Power Sources 77 (1999) 34–41).

[0027] Der erfundengemäße Separator wird im folgenden beschrieben, ohne dass die Erfundung auf diesen beschränkt sein soll.

[0028] Die erfundengemäßen elektrischen Separatoren, umfassen ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist. Der Separator weist eine Dicke von kleiner $100 \mu\text{m}$, vorzugsweise von kleiner $75 \mu\text{m}$ und ganz be-

sonders bevorzugt kleiner 50 µm auf.

[0028] Durch die geringe Dicke wird ein besonders geringer elektrischer Widerstand des Separators in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt. Der Separator selbst weist natürlich einen unendlich hohen Widerstand auf, da er selbst isolierende Eigenschaften aufweisen muß.

[0029] Damit ein Separator mit isolierenden Eigenschaften erhalten werden kann, weist dieser als Material für das Substrat vorzugsweise nicht elektrisch leitfähige Fasern, ausgewählt aus Glas, Aluminiumoxid, SiO₂, SiC, Si₃N₄, BN, B₄N, AlN, Sialone oder ZrO₂ auf.

[0030] Das Material des Substrates kann als Gewebe, Vlies oder Filz aus nicht elektrisch leitenden Fasern bestehen. Damit ein gleichmäßiger Widerstand in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt werden kann, ist das Material des Substrates vorzugsweise ein Glasfasergewebe aus gleichmäßig gewebten Fasern aus Glas. Auf diese Weise wird ein bezogen auf die Fläche des Separators gleichmäßiger Widerstand in der Anwendung mit einem Elektrolyten erreicht. Bei der Verwendung eines nicht gewebten Glasfasermaterials kann es vorkommen, dass es auf der Separatorfläche zu Bereichen kommt die einen größeren und andere Bereiche die einen kleineren Widerstand in Anwendung mit dem Elektrolyten aufweisen. Eine solche unregelmäßige Widerstandsverteilung über die Oberfläche würde einen unnötigen Leistungsverlust in der Batterie zur Folge haben.

[0031] Vom Prinzip sind alle als Fasern erhältlichen Glasmaterialien, wie z. B. E-, A-, E-CR-, C-, D-, R-, S- und M-Glas für das Substrat einsetzbar. Vorzugsweise werden Fasern aus E-, R- oder S-Glas eingesetzt. Die bevorzugten Glassorten weisen einen geringen Gehalt an BaO, Na₂O oder K₂O auf. Vorzugsweise weisen die bevorzugten Glassorten einen Gehalt an BaO von kleiner 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-%, einen Gehalt an Na₂O von kleiner 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-% und einen Gehalt an K₂O von kleiner 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-% auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Fasern aus Glassorten bestehen, die keine der Verbindungen BaO, Na₂O oder K₂O aufweisen, wie z. B. E-Glas, da solche Glassorten beständiger gegenüber den als Elektrolyten eingesetzten Chemikalien sind.

[0032] In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Separators weist das Substrat Fasern bzw. Filamente, besonders bevorzugt Glasfasern bzw. Galfilamente aus E- bzw. S-Glas auf, die mit SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ oder ZrO₂ oder mit Gemischen dieser Oxide beschichtet sind.

[0033] Weist der erfindungsgemäße Separator als Substrat ein Glasfaser{textil}, wie z. B. ein Glasfasergewebe, -filz oder -vlies auf, sind diese vorzugsweise aus Fäden mit einer Stärke von maximal 20 tex (mg/m), vorzugsweise aus Fäden mit einer Stärke von maximal 10 tex und ganz besonders bevorzugt aus Fäden mit einer Stärke von maximal 5,5 tex hergestellt worden. Ganz besonders bevorzugt weist das Substrat ein Glasfasergewebe auf, welches aus Fäden mit einer Stärke von 5,5 oder 11 tex hergestellt wurde. Die einzelnen Filamente (oder Fasern) solcher Fäden weisen z. B. einen Durchmesser von 5 bis 7 µm auf. Das vorzugsweise als Support eingesetzte Glasfasergewebe weist von 5 bis 30 Schussfäden/cm und von 5 bis 30 Kettfäden/cm, vorzugsweise von 10 bis 30 Schussfäden/cm und von 10 bis 30 Kettfäden/cm und ganz besonders bevorzugt von 15 bis 25 Schussfäden/cm und von 15 bis 25 Kettfäden/cm auf. Durch die Verwendung solcher Glasgewebe kann sichergestellt werden, dass der Separator eine genügend große Festigkeit bei gleichzeitig genügend großer Porosität des Substrates aufweist.

[0034] Der erfindungsgemäße Separator weist eine po-

röse, elektrisch isolierende Beschichtung auf. Vorzugsweise weist der Separator eine Porosität von 10% bis 50%, bevorzugt von 15% bis 50% und besonders bevorzugt von 25% bis 40% auf. Die auf und in dem Substrat befindliche Beschichtung weist ein Oxid der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ce und/oder Y, vorzugsweise ein Oxid der Metalle Al, Si und/oder Zr auf.

[0035] Die erfindungsgemäßen Separatoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Reißfestigkeit von größer 5, vorzugsweise von 20 bis 500 N/cm und ganz besonders bevorzugt von größer 50 N/cm aufweisen können. Die erfindungsgemäßen Separatoren lassen sich vorzugsweise ohne Beschädigung bis auf einen Radius bis herab zu 500 mm, vorzugsweise bis herab zu 100 mm, besonders bevorzugt bis herab zu 25 mm und ganz besonders bevorzugt bis herab zu 5 mm biegen. Die hohe Reißfestigkeit und die gute Biegbarkeit des erfindungsgemäßen Separators hat den Vorteil, dass beim Laden und Entladen einer Batterie auftretende Veränderungen der Geometrien der Elektroden durch den Separator mitgemacht werden können, ohne dass dieser beschädigt wird.

[0036] Der erfindungsgemäße Separator ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren zur Herstellung eines Separators, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat in und auf diesem Substrat mit einer Beschichtung versehen wird, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist.

[0037] Die Beschichtung wird auf das Substrat vorzugsweise durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf das Substrat und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder aber auf und im Träger verfestigt wird, aufgebracht. Das Verfahren selbst ist aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, insbesondere nicht elektrisch leitfähige Einsatzstoffe, für die Herstellung des erfindungsgemäßen Separators einsetzen. Aufgrund der Auswahl der Einsatzstoffe ergeben sich auch bestimmte Verfahrensparameter, die für die ausgewählten Materialkombinationen erst gefunden werden mußten.

[0038] Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in das Substrat gebracht werden.

[0039] Das Material des Substrates ist vorzugsweise ausgewählt aus Glas, Aluminiumoxid, SiO₂, SiC, Si₃N₄, BN, B₄N, AlN, Sialone oder ZrO₂.

[0040] Das Material des Substrates kann als Gewebe, Vlies oder Filz aus nicht elektrisch leitenden Fasern der vorgenannten Materialien bestehen. Damit ein gleichmäßiger Widerstand in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt werden kann, wird vorzugsweise ein Glasfasergewebe aus gewebten Fasern aus Glas als Material des Substrates eingesetzt.

[0041] Vom Prinzip sind alle als Fasern erhältlichen Glasmaterialien, wie z. B. E-, A-, E-CR-, C-, D-, R-, S- und M-Glas für den Support einsetzbar. Vorzugsweise werden Fasern aus E-, R- oder S-Glas eingesetzt. Die bevorzugten Glassorten weisen einen geringen Gehalt an BaO, Na₂O oder K₂O auf. Vorzugsweise weisen die bevorzugten Glas-

sorten einen Gehalt an BaO von kleiner 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-%, einen Gehalt an Na₂O von kleiner 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-% und einen Gehalt an K₂O von kleiner 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-% auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Fasern aus Glassorten bestehen, die keine der Verbindungen BaO, Na₂O oder K₂O aufweisen, wie z. B. E-Glas, da solche Glassorten beständiger gegenüber den als Elektrolyten eingesetzten Chemikalien sind.

[0042] In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Separators sind die Fasern, besonders bevorzugt die Glasfasern aus E- bzw. S-Glas, des Substrates mit SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ oder ZrO₂ oder mit Gemischen dieser Oxide beschichtet. Eine solche Beschichtung kann z. B. dadurch aufgebracht werden, dass Tetraethylorthosilikat (TEOS) auf die Fasern, einzeln oder in Form von Gewebe, Filz oder Vlies aufgebracht wird, das TEOS getrocknet wird und anschließend bei einer Temperatur von 400 bis 500°C, vorzugsweise bei 430 bis 470°C und ganz besonders bevorzugt bei 445 bis 455°C das TEOS gebrannt wird. Beim Brennen bleibt als Rückstand auf der Faseroberfläche Siliziumdioxid zurück. Es konnte festgestellt werden, dass auf diese Weise behandelte Fasern wesentlich besser als Substratmaterial geeignet sind als unbehandelte Fasern, da die anschließende Beschichtung auf den behandelten Fasern wesentlich besser haftet und damit die Langzeitstabilität aber auch die Biegsamkeit des Separators deutlich verbessert wird. Auf die gleiche Weise können Beschichtungen mit ZrO₂ oder Al₂O₃ auf die Faseroberfläche aufgebracht werden, wobei als Einsatzstoff für die Herstellung einer ZrO₂-Beschichtung z. B. Zirkonacetylacetonat in Ethanol und für die Herstellung einer Al₂O₃-Beschichtung z. B. Aluminiummethanolat in Ethanol eingesetzt werden kann.

[0043] Wird als Substrat ein Glasfasertextil, wie z. B. ein Glasfasergewebe, verwendet, werden vorzugsweise solche eingesetzt, die aus Fäden mit einer Stärke von maximal 20 tex (mg/m), vorzugsweise aus Fäden mit einer Stärke von maximal 10 tex und ganz besonders bevorzugt aus Fäden mit einer Stärke von maximal 5,5 tex hergestellt wurden. Bei Verwendung eines Glasfaserfilzes oder Vlieses werden bevorzugt Fasern eingesetzt, die eine Faserstärke von 5 und 10 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 7 µm besitzen. Ganz besonders bevorzugt wird als Substrat ein Glasfasergewebe verwendet, welches aus Fasern mit einer Stärke von 5,5 oder 11 tex hergestellt wurde.

[0044] Die einzelnen Filamente der Fäden weisen z. B. einen Durchmesser von 5 bis 7 µm auf. Das vorzugsweise als Substrat eingesetzte Glasfasergewebe weist von 5 bis 30 Schussfäden/cm und von 5 bis 30 Kettfäden/cm, vorzugsweise von 10 bis 30 Schussfäden/cm und von 10 bis 30 Kettfäden/cm und ganz besonders bevorzugt von 15 bis 25 Schussfäden/cm und von 15 bis 25 Kettfäden/cm auf. Durch die Verwendung solcher Glasgewebe kann sichergestellt werden, dass der Separator eine genügend große Festigkeit bei gleichzeitig genügend großer Porosität des Substrates aufweist.

[0045] Bei der Verwendung von käuflichen Glasfasertextilen, insbesondere Glasfaservliesen, Glasfaserfilzen oder Glasfasergeweben konnte außerdem festgestellt werden, dass das Entfernen der Schlichte, die beim Herstellprozeß des Glasfasertextils auf die Fasern aufgebracht werde, einen großen Einfluß auf die Belastbarkeit des Glasfasertextils hat. Üblicherweise wird die Schlichte durch Aufheizen des Glasfasertextils, insbesondere Glasfasergewebes, auf 500°C und anschließendes thermisches Behandeln des Textils bei > 300°C für mehrere Stunden bis Tage entfernt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass ein so behandeltes Glasfasertextil wesentlich spröder als Glasfasertextil, welches die

Schlichte noch aufweist, ist. Auf und in ein Glasfasertextil als Substrat, welches die Schlichte aufweist, läßt sich allerdings nur schlecht die erfindungsgemäße Beschichtung aufbringen, da diese durch die Schlichte an dem Textil schlechter haftet. Es wurde überraschenderweise gefunden, dass ein Abbrennen der Schlichte bei Temperaturen unter 500°C, vorzugsweise unter 450°C innerhalb von 2 min., vorzugsweise innerhalb von 1 min. und eine anschließende Behandlung mit TEOS wie oben beschrieben ausreichend ist, um eine besser haltbare Beschichtung des Glasfasertextils, insbesondere des Glasfasergewebes bei ausreichend guten mechanischen Eigenschaften zu gewährleisten. Eine Entfernung des Schlichte mit Hilfe von Lösungsmitteln oder Reinigergemischen in Wasser ist unter besonderen Bedingungen ebenfalls möglich.

[0046] Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension weist zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Sol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole auf, und wird durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt.

[0047] Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit zumindest einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gas erhalten, wobei es vorteilhaft sein kann, wenn als Flüssigkeit z. B. Wasser, Alkohol oder eine Säure, als Feststoff Eis oder als Gas Wasserdampf oder zumindest eine Kombination dieser Flüssigkeiten, Feststoffe oder Gase eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolysierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung, besonders bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung, ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Elemente Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y oder der Lanthanoiden und Actinoiden, wie z. B. Zirkonalkoholate, wie z. B. Zirkonisopropylat, Siliziumalkoholate, oder ein Metallnitrat, wie z. B. Zirkoniumnitrat, hydrolisiert.

[0048] Es kann vorteilhaft sein, die Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe, der hydrolysierbaren Verbindung, durchzuführen.

[0049] Die hydroisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60%-igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden.

[0050] Es können nicht nur Sole verwendet werden, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, sondern auch handelsübliche Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol.

[0051] Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest eine anorganische Komponente, welche eine Korngröße von 1 bis 10 000 nm, vorzugsweise von 1 bis 10 nm, 10 bis 100 nm, 100 bis 1000 nm oder 1000 bis 10 000 nm, besonders bevorzugt von 250 bis 1750 nm und ganz besonders bevorzugt von 300 bis 1250 nm aufweist, in zumindest einem Sol suspendiert wird. Durch die Verwendung von anorganischen Komponenten, die eine Korngröße von 300 bis 1250 nm

aufweisen, wird eine besonders gut geeignete Biegsamkeit und Porosität des Separators erreicht.

[0052] Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert. Besonders bevorzugt wird zumindest eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den Oxiden der Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, vorzugsweise Oxide ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Zr, Nb, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, wie z. B. Y_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 aufweist, suspendiert.

[0053] Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente das 0,1 bis 500-fache, besonders bevorzugt das 1 bis 50-fache und ganz besonders bevorzugt das 5 bis 25-fache des eingesetzten Sols.

[0054] Durch die geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des Substrates, aber auch durch die Schichtdicke des erfundsgemäßen Separators sowie das anteilige Verhältnis Sol-Lösungsmittel-Metallocid lässt sich die Rißfreiheit im erfundsgemäßen Separator optimieren. Die Art und Größe der eingesetzten suspendierten Verbindung ist entscheidend für die Eigenschaften des Separators. So werden durch die Korngröße direkt der mittlere Porenradius und dadurch dann der Widerstand des mit Elektrolyt benetzten Separators festgelegt. Die Art der eingesetzten Verbindung entscheidet über die Benetzbarekeit des Separators durch den Elektrolyten. Je besser die Benetzbarekeit des Separators ist, desto besser ist dieser als Separator geeignet. Zudem kann dieser Separator durch gezielte Modifizierung der Oberfläche dem jeweiligen Elektrolyten angepasst werden. Es können also die Eigenschaften maßgeschneidert eingestellt werden.

[0055] Die erfundsgemäße Beschichtung wird durch Verfestigen der Suspension in und auf dem Substrat auf das Substrat aufgebracht. Erfundsgemäß kann die auf und im Substrat vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 1000°C verfestigt werden. In einer besonderen Ausführungsvariante des erfundsgemäßen Verfahrens wird die auf und im Support vorhandene Suspension durch Erwärmung auf 50 bis 1000°C, vorzugsweise durch Erwärmen auf 300 bis 700°C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 350 bis 390°C, 400 bis 440°C, 450 bis 490°C, 500 bis 540°C, 550 bis 590°C oder 600 bis 650°C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 10 min. bis 5 Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 100°C erfolgt oder wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 100 bis 800°C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 300 bis 700°C für 0,5 bis 2 min. vorzugsweise von 0,75 bis 1,5 min. Ganz besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 400 bis 440°C für 1,5 bis 1 min., auf eine Temperatur von 450 bis 490°C für 1,4 bis 0,9 min., auf eine Temperatur von 500 bis 540°C für 1,3 bis 0,8 min. und auf eine Temperatur von 550 bis 590°C für 1,2 bis 0,7 min.

[0056] Das erfundsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmer Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder Mikrowellenstrahlung erfolgen.

[0057] Das erfundsgemäße Verfahren kann z. B. so durchgeführt werden, dass das Substrat von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min. bis

20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Support bringt und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Support durch Erwärmen ermöglicht, durchläuft und der so hergestellte Separator auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, den erfundsgemäßen Separator im Durchlaufverfahren herzustellen.

[0058] Erfundsgemäße Separatoren können als Separatoren in Batterien verwendet werden. Bei der erfundsgemäßen Verwendung des Separators als Separator in Batterien wird der Separator üblicherweise mit dem Elektrolyten getränkt zwischen der Anode und der Kathode platziert.

[0059] Der erfundsgemäße Separator ist für sekundäre (wiederaufladbare) Lithium-Batterien geeignet. Unter anderem ist der erfundsgemäße Separator geeignet als Separator in Batterien, die das System $Li/LiAlCl_4 \times SO_2/LiCoO_2$ verwenden, eingesetzt zu werden. Diese Batterien weisen eine Lithiumkobaltoxid-Elektrode (positive Masse), in die Lithiumionen reversibel ein- und ausgelagert werden können (Interkalationselektrode). Bei der Ladung des Systems werden die Lithiumionen aus der Interkalationselektrode ausgelagert und metallisch, im allgemeinen dendritisch, auf einem Ableiter (negative Masse) abgeschieden. Andere Lithiumbatteriesysteme sind natürlich ebenso mit dem erfundsgemäßen Separator realisierbar. Wie beispielsweise Systeme mit Lithiummanganoxid oder Lithiumnickeloxid als Interkalationselektroden, mit Kohlenstoffmaterialien als negative Masse, die das Lithium reversibel einlagern, und anderen Elektrolyten, wie $LiPF_6$ u. ä.

[0060] Der erfundsgemäße Separator ist allerdings nicht auf derartige Batteriesysteme beschränkt, sondern kann auch beispielsweise in Systemen wie Nickelmetallhydrid-, Nickel-Cadmium- oder Bleiakkumulatoren eingesetzt werden.

[0061] Besonders geeignet ist der erfundsgemäße Separator für einen Einsatz in Batteriesystemen, mit höheren erlaubten Betriebstemperaturen, wie z. B. Lithium-Batterien, im Automobilen Bereich. Wie bereits eingangs erwähnt, kann bei der Verwendung von erfundsgemäßen Separatoren die Rückspeisung von Bremsenergie ohne Unterbrechung erfolgen, da keine negativen Auswirkungen der bei der Einspeisung auftretenden hohen Temperatur auf den Separator zu befürchten sind. Dadurch kann die gesamte Bremsenergie in die Batterie eingespeist werden und nicht nur ein Teil wie bei Polymerseparatoren.

[0062] Ebenso gut geeignet sind die erfundsgemäßen Separatoren für den Einsatz in Batterien, die schnell aufgeladen werden sollen. Durch die hohe Temperaturbeständigkeit des erfundsgemäßen Separators ist eine Batterie, die mit diesem Separator ausgerüstet ist, deutlich schneller aufzuladen. Dies ist ein deutlicher Vorteil beim Einsatz solcher Art ausgerüsteter Batterien in Elektrofahrzeugen, da diese nicht mehr über 12 Stunden oder noch längere Zeiträume geladen werden müssen, sondern das Aufladen innerhalb von deutlich kürzeren Zeiträumen durchführbar ist.

[0063] Durch Anpassung der Ausgangsmaterialien oder durch Nachbehandlung der keramischen Schicht kann verschiedene chemischen und technischen Ansprüchen Rechnung getragen werden. So kann beispielsweise durch Nachbehandlung oder durch Umsetzung mit entsprechenden chemischen Gruppen, die dem Fachmann bekannt sind, eine hydrophile oder hydrophobe Beschichtung erzeugt werden.

[0064] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

DE 101 42 622 A 1

11

Beispiel 1.1

[0065] In einem Becherglas werden 300 g VE-Wasser mit 50 g Ethanol und 1,2 g Zirkonacetylacetonat vorgelegt. Anschließend werden 280 g Al_2O_3 (ct 3000 der Fa. Alcoa, Ludwigshafen) unter rühren portionsweise zugegeben. Die so erhaltene Suspension wird ca. 24 h gerührt. Dann gibt man 150 g Zirkonsol (Fa. MEL) zu und verröhrt alles gut. Danach kann das Sol zur Membran verarbeitet werden.

Beispiel 1.2

[0066] In einem Becherglas werden 300 g VE-Wasser mit 50 g Ethanol und 1,2 g Zirkonacetylacetonat vorgelegt. Anschließend werden 280 g Al_2O_3 (MR 32 der Fa. Martinwerke) unter rühren portionsweise zugegeben. Die so erhaltene Suspension wird ca. 24 h gerührt. Dann gibt man 150 g Zirkonsol zu und verröhrt alles gut. Danach kann das Sol zur Membran verarbeitet werden.

Beispiel 1.3

[0067] 70 g Tetraethoxysilan werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und mit 20 g Salpetersäure (25%-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 70 g amorpher Kieselsäure oder amorphem Siliziumdioxids (Aerosil 90 der Fa. Degussa) bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt und die Suspension wird anschließend verwendet.

Beispiel 1.4

[0068] In einem Becherglas werden 300 g VE-Wasser mit 50 g Ethanol und 1,2 g Zirkonacetylacetonat vorgelegt. Anschließend werden 450 g Al_2O_3 (ct 1200 der Fa. Alcoa) unter rühren portionsweise zugegeben. Die so erhaltene Suspension wird ca. 24 h gerührt. Dann gibt man das 150 g Zirkonsol (Fa. MEL) zu und verröhrt alles gut. Danach kann das Sol zur Membran verarbeitet werden.

Beispiel 1.5

[0069] 100 g Silicasol (Levasil 200, der Fa. Bayer AG) wurden mit 180 g Aluminiumoxid AA07 der Fa. Sumitomo Chemical bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

Beispiel 2.1

[0070] Ein aus 11 tex Garnen (S2-Glas der Fa. AGY) hergestelltes Glasfasergewebe, welches 10 bis 30 Kettfäden/cm und 10 bis 30 Schußfäden/cm besitzt, wurde bei 450°C für 1 min in Gegenwart von Luftsauerstoff behandelt, um die Schlichte abzubrennen. Das Gewebe wurde mit einer TEOS-Lösung, bestehend aus 1,5% vorkondensiertem TEOS in Ethanol, besprüht und die Lösung anschließend bei 50°C getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Gewebe nochmals bei 450°C für 1 min. in Gegenwart von Luftsauerstoff behandelt. Es wurde ein mit Siliziumdioxid beschichtetes Glasfasergewebe erhalten (genauso kann bei der Beschichtung mit ZrO_2 (Einsatzstoff Zirkonacetylacetonat in Ethanol) und Al_2O_3 (Einsatzstoff Aluminiummethanolat in Ethanol) jeweils von der Fa. Merck, verfahren werden).

Beispiel 2.2

[0071] Der Versuch aus Beispiel 2.1 wurde wiederholt, wobei ein Gewebe, welches aus 5 bis 30 Kettfäden/cm und 5

12

bis 30 Schußfäden/cm eines 5,5 tex Garns (E-Glas der Fa. AGY) besteht und ein Gemisch aus 1% TEOS und 0,5% Titanetraisopropylat (Fa. Merck) eingesetzte wurde. Es wurde ein deutlich dünneres, mit einem Oxidgemisch beschichtetes Glasgewebe erhalten.

Beispiel 2.3

[0072] Von einem Gewebe wie aus Beispiel 2.1 wurde durch Abbrennen für 1 min. in Gegenwart von Luftsauerstoff und anschließendes Tempern bei 300°C für 4 Tage die Schlichte entfernt. Man erhielt ein Glasfasergewebe ohne Schlichte.

15

Beispiel 2.4

[0073] Von einem Gewebe wie aus Beispiel 2.2 wurde durch Abbrennen für 1 min. in Gegenwart von Luftsauerstoff und anschließendes Tempern bei 300°C für 4 Tage die Schlichte entfernt. Man erhielt ein Glasfasergewebe ohne Schlichte.

Beispiel 3.1

25 [0074] Eine Suspension nach Beispiel 1.1 wird auf ein Gewebe gemäß Beispiel 2.1 aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450°C aufwies, innerhalb von 7 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Separator erhalten, der ohne Beschädigung bis zu einem Radius von 10 mm biegbart war. Die Gurley-Zahl dieses Separators, der eine Porengröße von ca. 100 nm hatte, betrug 15.

Beispiel 3.2

35 [0075] Eine Suspension nach Beispiel 1.2 wird auf ein Gewebe gemäß Beispiel 2.3 aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450°C aufwies, innerhalb von 7 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Separator erhalten, der ohne Beschädigung bis zu einem Radius von 10 mm biegbart war. Die Gurley Zahl dieses Separators, der eine Porengröße von ca. 80 nm hatte, betrug 19.

Beispiel 3.3

45 [0076] Eine Suspension nach Beispiel 1.3 wird auf ein Gewebe gemäß Beispiel 2.4 aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450°C aufwies, innerhalb von 7 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Separator erhalten, der ohne Beschädigung nur bis zu einem Radius von 25 mm biegbart war. Die Gurley Zahl dieses Separators, der eine Porengröße von ca. 50 nm hatte, betrug 33.

Beispiel 3.4

55 [0077] Eine Suspension nach Beispiel 1.4 wird auf ein Gewebe gemäß Beispiel 2.3 aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450°C aufwies, innerhalb von 7 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Separator erhalten, der ohne Beschädigung nur bis zu einem Radius von 25 mm biegbart war. Die Gurley Zahl dieses Separators, der eine Porengröße von ca. 250 nm hatte, betrug 5.

Beispiel 3.5

65 [0078] Eine Suspension nach Beispiel 1.1 wird auf ein Gewebe gemäß Beispiel 2.2 aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450°C aufwies, innerhalb von 7 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Sepa-

DE 101 42 622 A 1

13

rator erhalten, der ohne Beschädigung bis zu einem Radius von 10 mm biegsam war. Die Gurley Zahl dieses Separators, der eine Porengröße von ca. 100 nm hatte, betrug 12.

Patentansprüche

1. Separator, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Separator eine Dicke von kleiner 100 µm aufweist.
2. Separator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator eine Dicke von kleiner 50 µm aufweist.
3. Separator gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern ausgewählt sind aus Glas, Aluminiumoxid, SiO₂, SiC, Si₃N₄, BN, B₄N, AlN, Sialone oder ZrO₂.
4. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Material des Substrates ein Glasfasergewebe aus gewebten Fasern oder Filamenten aus Glas ist.
5. Separator gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern oder Filamente ausgewählt sind aus E-, R- oder S-Glas.
6. Separator gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Filamente mit SiO₂, ZrO₂, TiO₂ oder Al₂O₃ oder mit Gemischen dieser Oxide beschichtet sind.
7. Separator gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasfasergewebe aus 2 bis 20 tex Garnen hergestellt wurde.
8. Separator gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasfasergewebe aus 5,5 oder 11 tex Garnen hergestellt wurde.
9. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die auf und in dem Substrat befindliche Beschichtung ein Oxid, Nitrid, Carbid der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ce, Mg, Hf, B, Ti und/oder Y, aufweist.
10. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator eine Reißfestigkeit von 5 N/cm bis 500 N/cm aufweist.
11. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator ohne Beschädigung bis auf einen Radius bis herab zu 100 mm biegsam ist.
12. Verfahren zur Herstellung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat in und auf diesem Substrat mit einer Beschichtung versehen wird, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Substrat durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine Verbindung zum mindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und

14

ein Sol aufweist, auf das Substrat und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder aber auf und im Träger verfestigt wird, eine Beschichtung aufgebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension durch Aufdrücken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in das Substrat gebracht wird.
15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern ausgewählt sind aus Glas, Aluminiumoxid, SiO₂, SiC, Si₃N₄, BN, B₄N, AlN, Sialone oder ZrO₂.
16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Material des Substrates ein Gewebe aus gewebten Glasfasern ist.
17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Sol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole aufweist, durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Sole durch Hydrolysen zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit Wasser, Wasserdampf, Eis, Alkohol oder einer Säure oder einer Kombination dieser Verbindungen erhalten werden.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Alkoholatverbindungen der Elemente Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y oder zumindest ein Metallnitrat, Metallcarbonat oder Metallhalogenid ausgewählt aus den Metallsalzen der Elemente Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y als Metallverbindung hydrolysiert wird.
20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Komponente, zumindest ein Oxid, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Zr, V, Cr, Nb, Mo, W, Mn, Fe, Ce, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, suspendiert wird.
21. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Massenanteil der suspendierten Komponente dem 0,1 bis 500-fachen des eingesetzten Sols entspricht.
22. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die auf und im Substrat vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 1000°C verfestigt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen für 10 min. bis 5 Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 100°C erfolgt.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen für 1 Sekunde bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 100 bis 800°C erfolgt.
25. Verwendung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 als Separator in Batterien.